Bestimmungen

von

Umwandlungspunkten, Affinitätsgrössen, Dissoziationswärmen etc.

auf elektrischem Wege.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

(II. Sektion)

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 22. Februar 1897

von

Emil Baur

aus Baden-Baden.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1897.

Bestimmungen

von

Umwandlungspunkten, Affinitätsgrössen, Dissoziationswärmen etc.

auf elektrischem Wege.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

(II. Sektion)

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 22. Februar 1897

von

Emil Baur

aus Baden-Baden.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1897.

Lebenslauf.

Ich, Ad. E. Baur, bin geboren zu Ulm an der Donau am 4. August 1873. Ich besuchte folgende Schulen: das Gymnasium zu Ulm bis 1884, die Gewerbeschule zu Mülhausen i. E. bis 1888 und das Gymnasium zu Baden-Baden, wo ich 1891 absolvierte. Hierauf widmete ich mich dem Studium der Chemie, und zwar 1891/93 an der Universität zu München, 1893/94 an der zu Berlin, 1894/95 wiederum zu München. 1895/96 diente ich als Einjährig-Freiwilliger im 2. badischen Feldartillerie-Regiment zu Rastatt. Hierher zurückgekehrt, bekleidete ich im laufenden Semester die Stelle eines Assistenten bei Herrn Prof. W. Muthmann.

Die vorliegende Arbeit entstand unter der liebenswürdigen Leitung des Herrn Professors Dr. W. Muthmann. Es sei mir gestattet, diesem meinem hochverehrten Lehrer, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf von Baeyer für ihre gütige Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

München, 22. Februar 1897.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553806_0081

Die neuere Entwickelung der Elektrochemie hat, unterstützt von allgemeinen energetischen Betrachtungen, zu einer Reihe von interessanten Methoden geführt, die der vielseitigsten Anwendung fähig sind und gestatten, wichtige spezifische Konstanten von chemischen Stoffen und Vorgängen aus elektrischen Daten zu berechnen. Die nachstehenden Studien über solche Bestimmungen wurden zu dem Zweck unternommen, mit der Handhabung dieser Methoden und mit den darauf bezüglichen Überlegungen und Rechnungsweisen vertraut zu werden. Dabei schien es mir dem Charakter von Studien zu entsprechen, wenn ich in die folgende Wiedergabe meiner Arbeiten nicht allein die nackten Versuchsergebnisse aufnähme, sondern auch ihre Theorie kurz darstellte.

I. Bestimmung von Umwandlungspunkten.

Wenn wir nach dem Vorgange von W. Gibbs unter „Stoffen“ alle Molekülgattungen verstehen, welche zu einem heterogenen System zusammentreten, und unter „Phasen“ jeden mechanisch entfernbaren Bestandteil desselben, so können je nach der Natur des Systems dreierlei Gleichgewichte in ihm herrschen, nämlich: ein unvollständiges oder vollständiges oder multiples. Welches von ihnen eintritt, darüber erteilt die Phasenregel folgende Auskunft:

Das Gleichgewicht ist unvollständig, wenn n Stoffe zu n Phasen — vollständig, wenn n Stoffe zu $(n + 1)$

Phasen — multipel, wenn n Stoffe zu (n + 2) Phasen zusammentreten. Bei dem unvollständigen Gleichgewicht ist die Zusammensetzung der Phasen für irgend eine Temperatur und irgend einen Druck unbestimmt; ein vollständiges Gleichgewicht besteht, wenn bei bestimmter Zusammensetzung der Phasen zu einer gegebenen Temperatur ein bestimmter Druck gehört; multiples Gleichgewicht aber ist nur bei singulären Temperaturen und zugehörigen singulären Drucken möglich. Der Punkt, in dem (n + 2) Phasen coexistieren, ist daher eindeutig bestimmt. Er heifst multipler oder Übergangspunkt. Graphisch ist er als Schnittpunkt zweier oder mehrerer Dampfdruckkurven definiert. Seine Bedeutung besteht darin, dafs das chemische Potential coexistierender Phasen identisch ist. Demgemäfs liefert uns die Bestimmung von Übergangspunkten ein Mittel zum Vergleiche der chemischen Potentiale in dem betrachteten Complex.

Die Phasenregel gilt ganz allgemein. Willard Gibbs[1]) hat sie durch theoretische Erwägungen gefunden; später ist sie von Riecke[2]), van der Waals[3]) und Nernst[4]) auf anderen Wegen abgeleitet worden. Es würde uns zu weit führen, wollten wir diese Deduktionen wiederholen.

Wir wenden uns vielmehr sofort zur Thermodynamik des vollständigen Gleichgewichts. Wenn wir einem im vollständigen Gleichgewicht befindlichen System Wärme zuführen, so tritt eine entsprechende Stoffmenge aus der einen Phase in die andere über. Es läfst sich nun die Wärme berechnen, die aufgenommen wird, wenn der Vorgang umkehrbar und ohne Änderung weder des

---

1) W. Gibbs, Thermodynamische Studien Dtsch. von W. Ostwald.

2) Zeitschr. phys. Chem. 6, 272.

3) van der Waals, Rec. Trav. chim. Pays-Bas VI, mitgeteilt von Bakhuis Roozeboom.

4) Theor. Chem. S. 484.

Druckes noch der Temperatur verläuft. Bezeichnet Q absorbierte Wärme, V die gleichzeitige Volumzunahme und A die dabei geleistete Arbeit, so ist nach dem zweiten Hauptsatz der Wärmelehre $Q = T\frac{dA}{dT}$, wo T die absolute Temperatur ist. Ersetzen wir nun dA durch Vdp, so folgt:

$$Q = T\frac{dp}{dT}V.$$

(Clapeyron, Thomson.) p ist der herrschende Druck und $\frac{dp}{dT}$ gibt den Einflufs des Druckes auf die Temperatur des Überganges an.

Betrachten wir nun ein System, das nur feste und flüssige Phasen enthält (ein „kondensiertes“ System nach van t'Hoff), z. B. das Schmelzen eines festen Körpers. Die Volumzunahme ist hiebei äufserst gering, folglich auch der Wert $\frac{dp}{dT}$. Es bleibt daher für die Thermodynamik solcher Systeme in erster Annäherung gleichgiltig, ob man den Übergang der einen Phase in die andere bei Atmosphärendruck oder bei nicht allzu sehr davon verschiedenen Drucken sich vollziehen läfst. Desgleichen wird die Temperatur, bei welcher unter Atmosphärendruck alle Phasen des kondensierten Systemes nebeneinander bestehen, nur unbedeutend verschieden sein von der Temperatur des multiplen Punktes des Systems, wenn es unter seinem eigenen Dampfdruck steht, so dafs jene erstere Temperatur, die Temperatur der Umwandlung bei Atmosphärendruck, ohne merklichen Fehler an die Stelle der Temperatur des multiplen Punktes treten kann.

Das Ergebnis ist von grofser experimenteller Wichtigkeit. Wir werden dadurch in den Stand gesetzt, die multiplen Punkte aller umkehrbaren Reaktionen, bei denen keine gasförmigen Phasen auftreten, einfach da-

durch zu bestimmen, dafs wir die Umwandlungstemperatur bei Atmosphärendruck messen.

Es ist dies eine Aufgabe, die sich von Fall zu Fall verschieden gestalten kann. Für uns handelt es sich 1. um eine Dehydratation, 2. um den Zerfall eines Doppelsalzes. Das einfachste wäre nun, eine gesättigte Lösung unseres Salzes, die festes Salz am Boden enthielte, herzustellen, darein ein Thermometer zu stecken und unter Umrühren allmählich zu erwärmen. Dann würde man beobachten, bei welcher Temperatur das Thermometer stehen bliebe. Dies wäre dann die Temperatur des Umwandlungspunktes. In gleicher Weise kann man von der sprungweisen Änderung Gebrauch machen, die das Volumen bei der Umwandlung erfährt (Dilatometer).

Diesen beiden Methoden stehen nun andere zur Seite, die auf dem folgenden Prinzip beruhen. Wir erinnern uns, dafs die Umwandlungstemperatur dadurch charakterisiert war, dafs oberhalb und unterhalb derselben in dem System eine Reaktion vor sich geht, die zum Aufbruch einer Phase führt. Man hat z. B. die Gleichgewichtsgleichung:

$$Na_2HPO_4,\ 12H_2O \prec \succ Na_2HPO_4,\ 7H_2O + 5H_2O.$$

Nun folgt aus ihrer Coexistenz bei der fraglichen Temperatur, dafs dann ihre Dampfspannungen und also auch ihre Löslichkeiten identisch werden. Dann werden es aber auch ihre osmotischen Drucke u. s. f. Man sieht dies unmittelbar ein, wenn man den zweiten Hauptsatz der Energetik in der Gestalt ausspricht: „Sind zwei Gebilde auf irgend eine Art im Gleichgewicht, so sind sie es auf jede andere Art“ (Ostwald).

Die Lösungen der beiden Salze werden nun verschiedene Temperaturcoefficienten haben müssen. Trägt man also irgend eine ihrer Eigenschaften als Funktion der Temperatur in ein Koordinatensystem ein, so wird man eine Kurve erhalten, die bei der Umwandlungs-

temperatur einen Knick hat. Derselbe ist nichts als der Schnittpunkt zweier Kurven, von denen die eine dem ersten, die andere dem zweiten Salze entspricht.

Dieser Schnittpunkt kann aus den Löslichkeiten der beiden Salze sei es direkt analytisch bestimmt werden, sei es durch Messung irgend einer davon abhängigen Eigenschaften, z. B. des elektrischen Leitvermögens oder der elektromotorischen Kraft einer Konzentrationskette, welche die gesättigte Lösung der zu untersuchenden Salze enthält. Mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit, Eleganz und das theoretische Interesse, welches die letztere Methode bietet, habe ich diese zu meinen Bestimmungen gewählt.

Die Theorie dieser Methode gestaltet sich kurz folgendermafsen:

Die Beziehung, in welcher die elektromotorische Kraft einer Kette zur Temperatur steht, lehrt uns die Gleichung von Helmholtz:

$$\pi = \frac{q}{E_0} + T\frac{d\pi}{dT}$$

π ist die in Volts auszudrückende Spannung zwischen den Polen der Kette, $\frac{q}{E_0}$ die in elektrischem Mafse gemessene Wärmetönung (E_0 beträgt pro Aequivalent 96 450 Coulomb), T die absolute Temperatur.

In dieser Gleichung ändert sich bei der Umwandlungstemperatur T_0 die Lösungswärme q sprungweise um einen Betrag λ, worunter wir uns die auf das Aequivalent bezogene Umwandlungswärme vorstellen wollen.

Gilt also, indem wir mit Helmholtz den zweiten Hauptsatz auf den Fall der Verwandlung von Wärme in elektrische Energie anwenden, bei T_0 für das eine Salz

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{q}{E_0 T_0},$$

so gilt für das andere

$$\frac{d\pi'}{dT} = \frac{q \mp \lambda}{E_0 T_0}.$$

Daraus folgt für den Unterschied der beiden Temperaturcoefficienten:

$$\frac{d\pi - d\pi'}{dT} = \frac{\mp \lambda}{E_0 T_0}.$$

Dies ist die Gleichung des Umwandlungspunktes.[1]) Sie lehrt uns, dafs der Knick der Temperaturkurve der Kette, welcher durch $\frac{d\pi - d\pi'}{dT}$ gemessen wird, um so gröfser ist, je gröfser λ und je niedriger T_0, dagegen unabhängig von den angewandten Konzentrationen. Aufserdem zeigt sie, wie man die Differenz der Temperaturcoëfficienten aus Umwandlungswärme und Umwandlungstemperatur berechnen kann. Wir werden diese Rechnung zum Vergleich mit dem gefundenen Werte ausführen, doch wenden wir uns nun zuvörderst zu den Versuchen selbst.

Untersucht wurde:

1. $Na_2HPO_4 + 12H_2O$, aus dessen Lösung bei 40° durch Krystallisation ein Salz $Na_2HPO_4 + 7H_2O$ von Dufet[2]) erhalten worden ist; 2. $HJ_2, 2AgJ$, ein Salz, das bei ungefähr 50° einen Umwandlungspunkt unter Farbenänderung aufweist.[3])

1. Die beiden Hydrate des Natriumphosphates.

Der Apparat. — Es wurde von dem Apparate Gebrauch gemacht, den die Herren Cohen und Bredig[4]) angaben. Derselbe besteht aus zwei mit Kapillaren

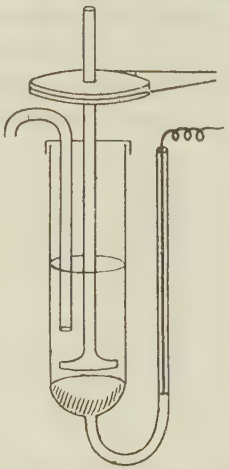
1) Vergl. Ostwald, Lehrbuch d. allg. Ch. 2. Aufl. Bd. II, 869.

2) Bull. Soc. Minéral. de France 10 (1887).

3) Atti. Ist. Ven. (5). 6 (1880).

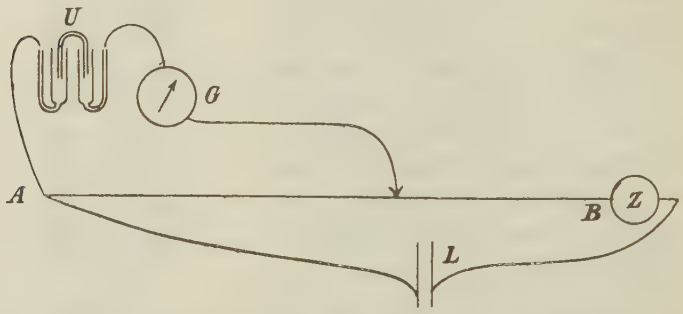
4) „Das Umwandlungselement u. eine neue Art etc.“ Zeitschr. phys. Ch. 14, 535 ff. (1894).

versehenen Röhren von nebenstehender Form, auf deren Boden Quecksilber gebracht und mit Mercurophosphat überschüttet wurde. Solche Elektroden sind für Phosphate umkehrbar. Über dieselben wurde in der einen Röhre eine Natriumphosphatlösung von bekanntem Gehalt geschichtet, in der anderen ein Brei von fein zerriebenen Phosphatkrystallen in deren gesättigter Lösung. Die leitende Verbindung war durch einen U-förmigen Heber hergestellt, der mit derselben Lösung wie die erste Röhre gefüllt und, zur Vermeidung von Diffusion, an dem Arm, mit welchem er in die gesättigte Lösung tauchte, mit Watte verstopft war. Ich hatte zuerst in den ganzen Heber Watte gebracht, wie es Cohen und Bredig angeben, fand aber, dafs der hierdurch veranlafste Leitungswiderstand so grofs war, dafs er genaue Messungen unmöglich machte. Unmittelbar über dem Quecksilberniveau rotierte ein T-förmiger, gläserner Rührer, von einer Turbine getrieben. Die Kapillare dient zur Einführung der Poldrähte. Den Gehalt der Salzlösung in der einen Röhre wählt man so, dafs man eine Potentialdifferenz von passender Gröfse zwischen 10 und 100 Millivolts bekommt. In meiner ersten Messungsreihe war sie $^1/_{50}$ normal, in der zweiten mit einer neu zusammengesetzten Kette, etwas konzentrierter. Der ganze Apparat wurde in einen Thermostaten Ostwald'scher Konstruktion gestellt, dessen Temperatur auf 0.1 ° C. konstant gehalten werden konnte. Um der Verdunstung des Wassers des Thermostaten bei höheren Temperaturen vorzubeugen, war es mit einer Schicht von flüssigem Paraffin bedeckt. Die umkehrbaren Elektroden funktionierten gut und konnte ich keine Störungen



infolge etwaiger Bildung basischen Salzes wahrnehmen. Bei tüchtiger Rührung stellt sich das Gleichgewicht ungefähr nach einer halben Stunde ein.

Die Messung. — Dieselbe wurde nach der Kompensationsmethode von Poggendorf ausgeführt. Die Anordnung gibt untenstehende Figur wider.[1])



A B ist der Mefsdraht, zu dem ich einen Manganindraht von 0.09 cm² Querschnitt benützte und der pro Meter 71.2 Ω Widerstand hatte. Der Draht wurde nach der in Ostwald's Handbuch zur Ausführung phys.-chem. Messungen S. 297 beschriebenen Methode kalibriert. Z bedeutet einen Zusatzwiderstand von ungefähr 12 Metern desselben Drahtes, welche einen Widerstand von 847.8 Ω besafsen. Durch diesen ganzen Widerstand (919 Ω) wurde das Leclanché-Arbeitselement L geschlossen. U ist das Umwandlungselement; G ein empfindliches Galvanometer mit Fernrohrablesung, welches noch die Messung von $^1/_{10\,000}$ Volt gestattete. Die Konstante des Apparats wurde mit einem Clark-Element bestimmt, das ich mir selbst hergestellt hatte. Herr Prof. Voit hatte die Liebenswürdigkeit, dasselbe mit einem im hiesigen Polytechnikum befindlichen Normal-Clark-Element aus der physikalisch-technischen Reichsanstalt zu vergleichen,

1) Vergl. H. M. Goodwin, „Studien zur Volta'schen Kette". Zeitschr. phys. Chem. Bd. 13.

wofür ich Herrn Prof. Voit meinen besten Dank ausspreche. — Nach jeder Messung wurde nach einander das Normalelement und das Leclanché durch einen Graphitstrich von passender Gröfse, an dessen Enden Klemmschrauben mit Hilfe angepreſster Stanniolpolster die Verbindung mit den Leitungsdrähten herstellten, mit dem Galvanometer verbunden. Die Ausschläge der Nadel sind bei so hohen Widerständen der elektromotorischen Kraft proportional. Das Leclanché erwies sich wochenlang sehr konstant. Der Potentialabfall ergab sich danach pro Centimeter Meſsdraht zu 0.0012 Volt. Mit dieser Zahl waren also sämtliche Ablesungen zu multiplizieren, um sie in Volts auszudrücken.

Die benutzten Präparate waren solche des Handels, die mehrmals umkrystallisiert wurden. Die Messungen zweier unabhängig von einander zusammengesetzter Elemente ergaben nun:

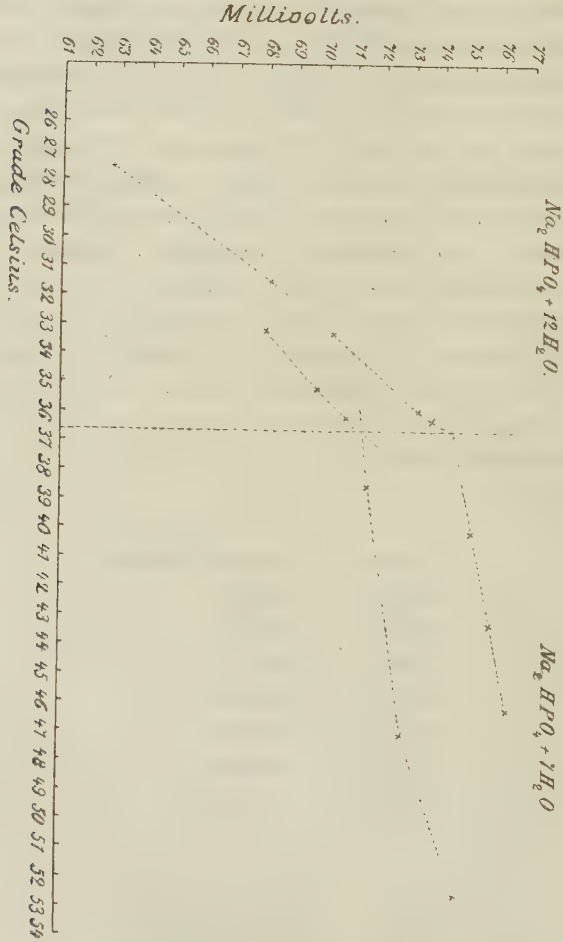
I.

27.55°	62.9* Millivolts
31.60	68.2
33.3	70.3*
36.0	73.2
36.3	73.8*
40.1	75.0**
43.55	75.7**
46.35	76.2**

II.

33.1°	68.0 Millivolts
35.2	69.8
36.15	70.8
38.7	71.5
47.1	72.7
52.7	74.6

Graphisch veranschaulicht, erhält man aus diesen Zahlen die beiden beifolgenden Kurven, aus denen sich die Umwandlungstemperatur zu 36.8° ergibt:



Dasselbe Resultat findet man aus den beiden folgenden Interpolationsformeln, zu deren Aufstellung die besternten Werte dienten:

$$\pi = 18.2 + 2.02t - 0.0137t^2$$
$$\pi' = 62.0 + 0.442t - 0.00294t^2.$$

Bei der Umwandlungstemperatur t_0 wird $\pi = \pi'$, löst man dann nach t auf, so findet man $t_0 = 36.79^0$.

Des weiteren berechnen sich für $t = 36.8^0$ aus den Interpolationsformeln die Ableitungen:

$$\frac{d\pi}{dt} = 1.012 \text{ und } \frac{d\pi'}{dt} = 0.229,$$

daher

$$\frac{d\pi - d\pi'}{dt} = 0.783.$$

Dieser Wert kann, wie wir oben sahen, aus thermochemischen Daten berechnet werden, wie folgt:

Wir denken uns folgende Kette[1]):

Umkehrbare Elektrode | Na_2HPO_4, $7H_2O$ und dessen gesättigte Lösung | Na_2HPO_4, $12H_2O$ und dessen gesättigte Lösung | Umkehrbare Elektrode,

und schicken durch dasselbe solange einen Strom, bis ein Äquivalent Natrium von links nach rechts gewandert ist. Nun soll n die Überführungszahl des Natriums im Phosphat sein. n Natrium werden also rechts anlangen, wenn $(1-n)\frac{HPO_4}{2}$ nach links gewandert sind. Die dabei verschwundenen $n\frac{Na_2HPO_4 + 7H_2O}{2}$ erzeugen rechts x Äquivalente $\frac{Na_2HPO_4 + 12H_2O}{2}$. Auf diese Anzahl x müssen wir den für $^1/_2(Na_2HPO_4 + 12H_2O)$ berechneten Betrag der Schmelzwärme λ beziehen. x findet man, da $x\frac{Na_2HPO_4 + bH_2O}{2}$ der Lösung entzogen und dafür $n\frac{Na_2HPO_4 + 12H_2O}{2}$ in sie hineingelangt sind, nach der Gleichung:

---

1) Vergl. E. Cohen: „Best. v. Umwandlungstemperaturen etc.“ Zeitschr. phys. Chem. Bd. 14, 90.

$$n\frac{Na_2HPO_4 + 7H_2O}{2} + (x-n)\frac{Na_2HPO_4 + bH_2O}{2} = x\frac{Na_2HPO_4 + 12H_2O}{2}.$$

Hieraus ergibt sich sofort:

$$x = \frac{nb-7}{b-12}.$$

b bedeutet die Anzahl Moleküle H_2O, die auf ein Molekül Na_2HPO_4 in der bei 36.8° gesättigten Lösung kommen.

Die Gleichung des Umwandlungspunktes wird nun, wenn wir zugleich beachten, dafs 1 cal. = 4180 Millivolts sind:

$$\frac{d\pi - d\pi'}{dT} = \frac{4180}{96450}\,\frac{\lambda}{T_0}\,\frac{nb-7}{b-12} = \frac{1}{23090}\,\frac{\lambda}{T_0}\,\frac{nb-7}{b-12}.$$

Die Überführung berechnet sich mit Benutzung der Zahlen Bredigs für die Wanderungsgeschwindigkeit bei 25°[1]), nämlich $^1/_2HPO_4 = 55$, $Na = 49{,}2$ zu

$$n = \frac{55}{49.2 + 55} = 0.528.$$

Die Schmelzwärme von 1 kg Na_2HPO_4, $12H_2O$ beträgt 66800 cal.[2]), also ist die eines Gramm-Äquivalents, nämlich die von $Na(HPO_4)^1/_2$, $6H_2O$, gleich 11 957 cal.

Über die Löslichkeit von Na_2HPO_4, $12H_2O$ entnehme ich den Landolt-Börnstein'schen Tabellen[3]) das folgende:

100 Teile H_2O lösen

bei 15° 14.93 Teile Substanz,
„ 20° 17.24 „ „
„ 25° 31.25 „ „

1) Zur Stöchiometrie der Jonenbeweglichkeit. Zeitschr. phys. Chem Bd. 13, 236.

2) Landolt v. Börnstein. Tab. S. 346.

3) S. 245

wonach man die Löslichkeit bei 36.8° durch Extrapolation nach einer Gleichung zweiten Grades zu 110.7 findet. Dies entspricht 18 Molekülen Wasser auf 1 Molekül Salz.

Die Temperatur endlich ist $T_0 = 273 + 36.8 = 309.8$. Danach erhalten wir:

$$\frac{d\pi - d\pi'}{dT} = \frac{1}{23090} \frac{11957}{309.8} \frac{0.528.18-7}{18-12} = 0.697,$$

während experimentell gefunden wurde 0.783.

Erwägt man, dafs der Wert der Wanderungsgeschwindigkeit für $^1/_2HPO_4$ unsicher und die Extrapolation der Löslichkeit sehr gewagt ist, und dafs andererseits die Berechnung von Differentialquoten aus empirischen Interpolationsformeln, wie weiter unten ausführlich gezeigt werden soll, mit sehr merklichen Fehlern behaftet sein kann, so wird man die Übereinstimmung zwischen dem empirischen und dem thermodynamisch berechneten Werte genügend nennen dürfen.

2. HgJ_2, 2AgJ.

Dieses Salz ist ein kanariengelber Körper, welcher sich ungefähr bei 50° in einen roten verwandelt. Dieser Vorgang wurde von Bellati und Romanese in der schon zitierten Abhandlung kalorimetrisch und volumetrisch verfolgt und bis jetzt als Dimorphie angesehen (vergl. Lehmann, Molekularphysik, Bd. I. Polymorphie). Da noch kein hierhergehöriger Fall untersucht ist, so schien er besonderes Interesse zu verdienen. Indessen lehrte mich die chemische Untersuchung dieses Doppelsalzes, dafs die Umwandlung wohl kaum als von Dimorphie herrührend angesehen werden kann.

Das rote Quecksilberjodid ist in Alkohol ziemlich löslich. Nun wurde beobachtet, dafs der Farbenwechsel des Doppelsalzes nach rot unter Alkohol nur dann in prägnanter Weise eintritt, wenn derselbe zuerst mit HgJ_2

gesättigt wurde. Ich kochte darauf das Doppelsalz mit einem Überschufs von Alkohol; dabei wurde das zuerst rot gewordene Doppelsalz immer heller und schliesslich nahm der Rückstand die blafsgelbe Farbe des Jodsilbers an. Nach der Filtration fand ich in der That, dafs alles HgJ_2 in den Alkohol gegangen war und durch Verdunsten daraus wieder gewonnen werden konnte, während der Rückstand blofs noch aus Jodsilber bestand. Intermediär gelangt man dabei zu Verbindungen von der Zusammensetzung HgJ_2, 3AgJ; HgJ_2, 4AgJ, Körper, die Bellati und Romanese erhalten haben wollen.

Mit einem solchen Verhalten ist die Ansicht, dafs man es bei der Umwandlung nach rot bei 50° mit einem Fall von Dimorphie zu thun habe, nicht vereinbar. Vielmehr werden wir annehmen müssen, dafs das kanariengelbe Doppelsalz bei der fraglichen Temperatur in seine Komponenten AgJ nnd HgJ_2 zerfällt, dessen intensive rote Farbe die blasse des AgJ überdeckt. Schon Meusel[1]) bemerkt: „Wasser bewirkt eine teilweise Entmischung bei dem Quecksilberjodid und Silberjodid.“ Also befindet sich unser Doppeljodid ebenso wie in seiner alkoholischen Lösung auch in Berührung mit seiner wässerigen Lösung bei den untersuchten Temperaturen im Umwandlungsintervall, d. h. es liegt Doppelsalz + AgJ am Boden, während sich Doppelsalz + HgJ_2 in Lösung befindet. Der Umwandlungspunkt ist dann derjenige, wo am Boden der Lösung die drei festen Phasen: HgJ_2, 2AgJ + AgJ + HgJ_2 coexistieren. Wird derselbe überschritten, so verschwindet die Phase HgJ_2, 2AgJ.

Unter dem Umwandlungsintervall versteht man das Temperaturgebiet zwischen dem Quintupelpunkte und jener Temperatur, bei welcher sich die Löslichkeitskurven des HgJ_2, 2AgJ und diejenige des Systems (HgJ_2, 2AgJ + AgJ) schneiden. Innerhalb dieses Gebietes enthält die

1) „Zur Kenntnis der Jodide etc.“ Ber. 3, 123.

gesättigte Lösung des Doppelsalzes mehr HgJ_2 als der Zusammensetzung des ersteren entspricht.

Was nun die elektrische Untersuchung anbelangt, so gelang hier nur, festzustellen, dafs ein Kurvenknick unterhalb 53° noch nicht eintritt. Leider liefs sich das Gleichgewicht nicht über diese Temperatur hinaus mittels Messung elektromotorischer Kräfte verfolgen. Die Ursache davon liegt in der allmählichen Reduktion des HgJ_2 zu HgJ in Berührung mit dem Quecksilber der Elektrode. Zwar verhindert dieser Umstand den Eintritt eines Gleichgewichtes im allgemeinen nicht, wenn erst die Lösung an HgJ gesättigt ist und solange sie noch an HgJ_2 bezw. an Doppelsalz gesättigt bleibt. Wenn jedoch bei irgend einer Temperatur die Reduktionsgeschwindigkeit des HgJ_2 zu HgJ grösser wird, als die Lösungsgeschwindigkeit des HgJ_2, so kann, wie man leicht einsieht, kein stationärer Zustand mehr eintreten, bevor nicht alles zweiwertige Hg zu einwertigem reduziert worden ist. Dies ist aber den Messungen nach bei Temperaturen oberhalb 53° der Fall. Sonst würde die Gegenwart von HgJ die Anwendung der Methode nicht verhindern, indem nur die Einstellung des Gleichgewichts im Verhältnis der Reduktions- zur Lösungsgeschwindigkeit verzögert wird. Sie dauert, wo sie sich abwarten lässt, zwischen 6—10 Stunden.

Die Kette war folgendermafsen eingerichtet: Über die eine Quecksilberelektrode war HgJ geschichtet, darüber das Doppelsalz und darüber Jodkaliumlösung. Als zweite diente mir eine Kalomelelektrode. Darüber, sowie in dem Heber, dessen einer Arm wieder mit Watte verstopft war, befand sich eine Chlorkaliumlösung von gleicher Konzentration wie die Jodkaliumlösung. Da Chlor und Jod annähernd gleich schnell wandern, so war nicht zu befürchten, dafs an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten ein Potentialunterschied von merklichem Betrage auftreten würde. Bei der grofsen Löslichkeitsdifferenz

von HgJ und HgCl war die elektromotorische Kraft dieser Kette sehr grofs und mufste daher der Zusatzwiderstand auf 10 m des vorerwähnten Drahtes vermindert werden, so dafs nun der Potentialabfall pro Centimeter Mefsdraht 0.0015 Volt betrug. Die Werte, die ich erhielt, sind:

39.9°	0.0511 Volt
44.3	0.0725
50.0	0.1020
53.0	0.1176

Trägt man diese Werte in ein Koordinatensystem ein, so sieht man, dafs sie auf einer Geraden liegen.

Das Doppelsalz wurde nach der Angabe von Bellati und Romanese durch Zusammenreiben der nach der Formel abgewogenen Bestandteile mit etwas Alkohol hergestellt.

II. Bestimmung der Affinitätsgröfsen und Dissoziationswärmen einiger Stickstoffsäuren.

Von Herrn Prof. Thiele mit der Messung der Leitfähigkeit von Stickstoffsäuren beauftragt, ergab sich die Notwendigkeit, den einen dieser Körper, den Nitroharnstoff, aufser bei der meist üblichen Temperatur von 25° auch bei 0° zu messen, um die erhaltenen Werte mit der Leitfähigkeit des Nitramids zu vergleichen, welches wegen seiner Zersetzlichkeit bei der letzteren Temperatur gemessen werden mufste. Dabei zeigte sich eine auffallend grofse Veränderlichkeit der Konstanten des Nitroharnstoffs mit der Temperatur. Da ein solches Verhalten nicht ohne Interesse schien, nahm ich mir vor, dasselbe bei diesen merkwürdigen Körpern systematisch zu studieren.

Es war zuerst Arrhenius[1]), der die Leitfähigkeiten einiger mittelmäfsig dissoziierter anorganischer

1) „Über die Dissoziationswärme etc.“ Z. ph. Ch. 4, 96.

und einiger Fettsäuren über ein gröfseres Temperaturintervall hin untersuchte. Er hatte dabei im Auge, aus der Änderung des Dissoziationsgrades die Dissotiationswärme zu berechnen; aufserdem wollte er beweisen, dafs der Temperaturcoëfficient des Leitvermögens unter Umständen negativ werden kann, wie dies theoretische Betrachtungen fordern. Später untersuchte Jahn[1]) die Änderung des Dissoziationsgrades der ersten fünf Fettsäuren in erschöpfender Weise, und neuerdings liegt eine ebensolche, sehr sorgfältige Arbeit über aromatische Karbonsäuren von H. Euler[2]) vor. Dabei ergab sich, dafs die ersteren zwischen 10° und 40° eine Änderung von nur 3—5 % erleiden, während die letzteren, die zwischen 0° und 50° untersucht wurden, eine gröfsere Veränderlichkeit zeigten, doch steigt dieselbe nicht über etwa 10 %.

Ich habe nun die Leitfähigkeit von Nitrourethan, Nitroharnstoff und Amidotetrazol bei 0°, 10°, 20°, 30° und 40°, sowie Benzolsulfonitramin, Nitramid, Tetrazol und Azotetrazolnatrium bei 0° bezw. 25° nach der Methode von Kohlrausch mittels Telephon und Wechselstrom gemessen. Über das Nitramid wird weiter unten besonders gehandelt werden; Tetrazol entzog sich wegen Zersetzlichkeit einer weitergehenden Untersuchung, Benzolsulfonitramin zeigte sich so stark dissoziiert, dafs es aus dem Bereiche der Aufgabe herausfiel. Bei dem Azotetrazolnatrium galt es nur, die Basizität festzustellen.

Alle Messungen wurden doppelt ausgeführt. Die benutzten, beiden Widerstandsgefäfse waren längere Zeit ausgekocht worden, um die Aufnahme von Glasbestandteilen in die Lösungen thunlichst zu verringern; ihre Kapazität wurde mit $^1/_{50}$ normaler Chlorkaliumlösung bei 18° und 25° bestimmt. Das Mittel aus sechs solchen Bestimmungen wurde als die wahre Kapazität ange-

1) „Über die Abhängigkeit etc.“ Z. ph. Ch. 16, 72.
2) „Über die Abhängigkeit etc.“ Z. ph. Ch. 21, 257.

nommen. Wiederholte Nachbestimmungen bestätigten die Werte. Zur Platinierung der Elektroden ist es empfehlenswert, eine sehr geringe Stromstärke anzuwenden. Der Überzug von Platinschwarz wird um so schöner, je langsamer er niedergeschlagen wird.

Zur Temperaturregulierung des Thermostaten wurde mit Vorteil Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Das Wasser wurde zur Zerstörung der im hiesigen destillierten Wasser bisweilen vorhandenen Fettsäuren über $KMnO_4$ destilliert und in Kolben von Jenaer Glas aufbewahrt. Sein Leitvermögen betrug durchschnittlich:

bei $0^0\,\lambda = 0.00\,000\,19$
bei $10^0\,\lambda = 0.00\,000\,22$
bei $20^0\,\lambda = 0.00\,000\,25$
bei $30^0\,\lambda = 0.00\,000\,28$
bei $40^0\,\lambda = 0.00\,000\,32$.

Von der Leitfähigkeit der Salze wurde es in der üblichen Weise in Abzug gebracht.

Die Lösungen wurden durch genaues Abwägen der festen Substanz und Lösen in geaichten Mafskolben in der gewünschten Verdünnung hergestellt. Die Verdünnungen führte ich anfänglich nach Ostwald durch Pipettieren in den Widerstandsgefäfsen selbst her, ging aber bald davon ab, da es vorzuziehen ist, die Verdünnungen mit einer gröseren Menge Lösung in Mafskolben vorzunehmen.

In den nachfolgenden Tabellen bedeutet:

t die Temperatur;

λ (beob.) das aus den gemessenen Widerständen nach der Formel $\lambda = \frac{a}{b} \cdot \frac{v}{w}$ berechnete molekulare Leitvermögen, wo a und b die beiden Abschnitte des Brückendrahtes, v die Anzahl Liter, in denen ein Molekül der Substanz in Grammen aufgelöst ist und w den eingeschalteten Widerstand bezeichnet;

λ (Mittel) das Mittel aus den beiden vorigen Werten.

1. Nitroharnstoff. $NH_2CONHNO_2$.

t	v	λ (beob.)		λ (Mittel)
0°	32	9.18	9.30	9.24
	64	12.82	12.94	12.88
	128	18.22	18.39	18.31
	256	25.41	25.48	25.45
	512	35.32	35.77	35.55
10°	32	14.07	13.97	14.01
	64	19.47	19.27	19.37
	128	27.09	26.82	26.95
	256	38.05	37.83	37.94
	512	51.73	51.45	51.59
20°	32	18.81	18.76	18.79
	64	26.31	26.17	26.24
	128	36.20	36.03	36.12
	256	49.56	49.41	49.49
	512	69.01	69.07	69.04
30°	32	23.73	23.75	23.74
	64	32.68	31.80	32.74
	128	45.00	44.50	44.95
	256	60.47	60.15	60.31
	512	80.88	80.44	80.66
40°	32	27.63	28.01	27.82
	64	37.95	38.16	38.05
	128	50.68	50.61	50.65
	256	66.39	66.15	66.27
	512	85.50	85.02	85.26

2. Nitrourethan. $C_2H_5OCONHNO_2$.

t	v	λ (beob.)		λ (Mittel)
0°	16	15.86	15.75	15.80
	32	22.26	22.19	22.23
	64	30.88	30.85	30.87
	128	42.29	42.22	42.25
	256	57.39	57.23	57.31

t	v	λ (beob.)		λ (Mittel)
10°	16	22.04	22.02	22.03
	32	31.08	31.06	31.07
	64	43.07	43.01	43.04
	128	58.81	58.39	58.60
	256	79.15	78.74	78.45
20°	16	29.16	28.65	28.90
	32	40.88	40.85	40.87
	64	56.66	56.60	56.63
	128	77.28	76.79	77.54
	256	104.1	104.7	104.4
30°	16	36.42	36.52	36.47
	32	51.13	51.21	51.18
	64	70.35	70.52	70.44
	128	95.67	95.60	95.64
	256	127.9	127.0	127.5
40°	16	43.94	43.91	43.93
	32	61.49	61.54	61.52
	64	84.76	84.53	84.65
	128	114.6	114.2	114.4
	256	151.8	152.2	152.0

3. Amidotetrazol. NH_2CN_4H.

t	v	λ (beob.)		λ (Mittel)
0°	20	0.6208	0.6250	0.6229
	40	0.8784	0.8759	0.8771
	80	1.210	1.217	1.214
	160	1.750	1.747	1.749
	320	2.481	2.470	2.476
10°	20	0.8982	0.9037	0.9009
	40	1.272	1.278	1.275
	80	1.750	1.766	1.758
	160	2.504	2.523	2.513
	320	3.546	3.541	3.544

t	v	λ (beob.)		λ (Mittel)
20°	20	1.243	1.254	1.249
	40	1.765	1.770	1.768
	80	2.438	2.462	2.450
	160	—	3.517	3.517
	320	4.936	4.967	4.951
30°	20	1.637	1.641	1.639
	40	2.298	2.317	2.308
	80	3.266	3.230	3.248
	160	4.594	4.590	4.592
	320	6.398	6.440	6.419
40°	20	2.062	2.073	2.068
	40	2.930	2.865	2.903
	80	4.075	4.085	4.080
	160	5.751	5.768	5.760
	320	8.125	8.125	8.125

4. Benzolsulfonitramin. $C_6H_5SO_2NHNO_2$.

t	v	λ (beob.)		λ (Mittel)
0°	40	213.7	214.2	214.0
	80	218.5	219.6	219.1
	160	221.4	222.9	222.2
	320	224.4	225.4	224.9

Aus der geringen Zunahme mit der Verdünnung und den hohen absoluten Werten der Leitfähigkeit des Benzolsulfonitramins sieht man, dafs dasselbe nahezu vollständig dissoziiert ist. — Um die Dissoziationsgrade der anderen drei Säuren zu berechnen, mufs man die bezüglichen Leitfähigkeiten bei vollständiger Dissoziation kennen. So verdünnte Lösungen, bei denen diese Körper praktisch vollständig dissoziiert wären, kann man aber nicht herstellen. Hier hilft uns nun das Gesetz von Kohlrausch über die unabhängigen Wanderungen der Jonen. Es besagt, dafs λ_∞ eines binären Elektrolyten

gleich der Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten seiner beiden Jonen ist. Nun wissen wir, dafs die $^1/_{1000}$ normalen Lösungen der Natriumsalze praktisch vollständig dissoziiert sind; das gleiche gilt von den starken Säuren, z. B. der Salzsäure. Demnach hat man:

$$\lambda_{\infty RH} = R' + H = H + Cl' - (Na + Cl') + Na + R',$$

wenn R irgend einen Säurerest bedeutet.

Wir haben also nunmehr die Leitfähigkeit der $^1/_{1000}$ normalen Lösungen der Natriumsalze unserer Säuren zu messen. Diese Lösungen wurden hergestellt, indem Natrium in dem über Permanganat destillierten Wasser aufgelöst, die so erhaltene Natronlauge ungefähr auf den Gehalt $^1/_{100}$ normal gebracht und hierauf mit $^1/_{100}$ normaler Salzsäure genau titriert wurde. Dann wurde hiervon die erforderliche Menge zu einem Liter $^1/_{1000}$ normaler Natronlauge verdünnt und darin die abgewogene äquivalente Menge der festen Säure aufgelöst.

Die Messungen ergaben:

$^1/_{1000}$ norm. Natriumnitroharnstoff.

t	λ (beob.)		λ (Mittel)
0°	88.19	89.09	88.64
10°	118.2	118.8	118.5
20°	151.5	152.0	151.8
30°	182.1	182.5	182.3
40°	215.5	214.4	215.0

$^1/_{1000}$ norm. Natriumnitrourethan.

0°	57.58
10°	77.55
20°	100.5
30°	124.3
40°	150.4

$^1/_{1000}$ norm. Natriumamidotetrazol.

t	λ (beob.)		λ (Mittel)
0°	68.15	68.05	68.1
10°	90.95	91.45	91.2
20°	115.9	195.6	115.8
30°	140.5	140.8	140.7
40°	170.7	171.2	171.0

$^1/_{1000}$ norm. Natriumbenzolsulfonitramin.

0°	57.06	57.58	57.32

Zu diesen Leitfähigkeiten müssen wir nun, um $\lambda_{\infty RH}$ zu finden, jeweils $\lambda_{\infty(HCl-NaCl)}$ hinzuzählen. Ich benutze dabei die Werte, die H. Euler in seiner erwähnten Arbeit „Über die Abhängigkeit des Dissoziationsgrades etc.“[1]) hierfür angibt, nämlich:

t°	$\lambda_{\infty(HCl-NaCl)}$
0°	179.6
10°	217.2
20°	251.4
30°	282.14
40°	309.48

Damit finden wir für λ_∞:

	Nitroharnstoff	Nitrourethan	Amidotetrazol
0°	268.2	237.2	247.7
10°	335.7	294.8	308.4
20°	403.2	351.9	367.2
30°	464.4	406.4	422.8
40°	524.5	459.9	480.5

	Benzolsulfonitramin
0°	236.9

Nunmehr sind wir im Stande, die Dissoziationsgrade $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$, sowie die Dissoziationskonstante nach Ostwalds Gesetz

1) Zeitschr. phys. Chem. XXI S. 263.

$$\frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2}{\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)v} = C$$

zu bestimmen. Die Rechnungen ergeben:

	v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$	$\frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2}{1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}}$	100 C.
		1. Nitroharnstoff.		
t = 0	32	0.03445	0.001230	0.00384
	64	0.04802	0.002422	0.00378
	128	0.06827	0.005002	0.00391
	256	0.09489	0.009948	0.00390
	512	0.1325	0.02024	0.00399
			Mittel:	0.00388
t = 10	32	0.04173	0.001817	0.00568
	64	0.05770	0.003532	0.00552
	128	0.08028	0.007006	0.00549
	256	0.1130	0.01440	0.00562
	512	0.1537	0.02792	0.00545
			Mittel:	0.00555
t = 20	32	0.04660	0.002277	0.00712
	64	0.06508	0.004531	0.00708
	128	0.08960	0.008819	0.00689
	256	0.1256	0.01798	0.00702
	512	0.1712	0.03536	0.00691
			Mittel:	0.00700
t = 30	32	0.05112	0.002754	0.00861
	64	0.07050	0.005347	0.00836
	128	0.09379	0.01038	0.00811
	256	0.1299	0.01939	0.00757
	512	0.1737	0.03652	0.00713

Die letzteren Werte von C zeigen keine Konstanz mehr. Offenbar fängt Nitroharnstoff bei 30° an, mit Wasser zu reagieren.[1]) Bei 40° ist die Unkonstanz noch stärker; ich verzichte daher auf die Wiedergabe der Zahlen und will nur anführen, dafs für v = 32 sich 100 C zu 0.00928 ergibt, ein Wert, der jedenfalls schon zu klein ist.

2. Nitrourethan.

t = 0	16	0.06661	0.004754	(0.0297)
	32	0.09372	0.009691	0.0303
	64	0.1301	0.01946	0.0304
	128	0.1781	0.03860	0.0302
	256	0.2416	0.07694	0.0301
			Mittel:	0.0303
t = 10	16	0.07473	0.006035	(0.0377)
	32	0.1054	0.01242	0.0388
	64	0.1460	0.02496	0.0390
	128	0.1988	0.04933	0.0385
	256	0.2661	0.09649	0.0387
			Mittel:	0.0385
t = 20	16	0.08213	0.007346	(0.0459)
	32	0.1167	0.01525	0.0477
	64	0.1609	0.03086	0.0482
	128	0.2203	0.06224	0.0486
	256	0.2966	0.1251	0.0488
			Mittel:	0.0483
t = 30	16	0.08974	0.008847	(0.0553)
	32	0.1260	0.01817	0.0568
	64	0.1733	0.03633	0.0568
	128	0.2353	0.07400	0.0578
	256	0.3137	0.1434	0.0560
			Mittel:	0.0571

1) Thiele erwähnt, dafs die konzentrierte wässerige Lösung sich über 60° unter lebhafter Gasentwickelung zersetzt. Vergl. Ann. d. Chem. 288, 283.

t = 40	16	0.0992	0.01008	(0.0630)
	32	0.1338	0.02066	0.0646
	64	0.1840	0.04149	0.0648
	128	0.2487	0.08232	0.0643
	256	0.3305	0.1633	0.0638
			Mittel:	0.0644

Die Werte der Konstanten für v = 16 sind bei sämtlichen Temperaturen niedriger als die Durchschnittswerte bei den übrigen Verdünnungen. Man befindet sich hier an der Grenze der strengen Giltigkeit der Ostwald'schen Gleichung. Die Mittelwerte sind deshalb nur aus den Werten der vier übrigen Verdünnungen gezogen.

3. Amidotetrazol.

	v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$	100 C
t = 0	20	0.002515	0.0000317
	40	0.003541	0.0000315
	80	0.004901	0.0000302
	160	0.007061	0.0000314
	320	0.009996	0.0000313
		Mittel:	0.0000312
t = 10	20	0.002855	0.0000409
	40	0.004134	0.0000429
	80	0.005701	0.0000409
	160	0.008149	0.0000418
	320	0.01149	0.0000417
		Mittel:	0.0000416
t = 20	20	0.003401	0.0000581
	40	0.004815	0.0000582
	80	0.006672	0.0000560
	160	0.009578	0.0000578
	320	0.01348	0.0000575
		Mittel:	0.0000573

	v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$	100 C
t = 30	20	0.003877	0.0000754
	40	0.005459	0.0000749
	80	0.007682	0.0000744
	160	0.01086	0.0000745
	320	0.01518	0.0000731
		Mittel:	0.0000744
t = 40	20	0.004291	0.0000925
	40	0.006039	0.0000917
	80	0.008491	0.0000909
	160	0.01199	0.0000909
	320	0.01691	0.0000909
		Mittel:	0.0000914

Anhangsweise seien Messungen am Tetrazol und Azotetrazolnatrium mitgeteilt:

Tetrazol CHN_4H.

t = 25°	v	λ
	32	3.89
	64	10.85
	128	14.98
	256	20.88
	512	27.06
	1024	37.96

Die Zahlen haben nur einen angenäherten Wert, da das Minimum rückgängig ist. Es können an den Elektroden Gasbläschen bemerkt werden.

Azotetrazolnatrium $C_2N_{20}Na_2 + 5H_2O$.

t = 25°	v	λ
	32	86.82
	64	91.32
	128	96.28
	256	100.6
	512	102.8
	1024	103.6

Die Differenz $\lambda_{1024} - \lambda_{32}$ ist gleich 16.8. Nach der Ostwald-Walden'schen Valenzregel wird damit die Zweibasigkeit des Azotetrazols bewiesen.

Discussion.

Wie man sieht, ist die Zunahme der Konstanten des Nitroharnstoffs, Nitrourethans und Amidotetrazols sehr bedeutend. Das heifst: Diese Säuren sind bei höheren Temperaturen bedeutend stärker als bei niedrigeren. So wächst die Konstante des Amidotetrazols zwischen 0^0 und 40^0 auf das dreifache und die des Nitrourethans auf das zweifache ihres Wertes bei 0^0, im Gegensatz zu Carbonsäuren, z. B. der Essigsäure, welche in demselben Intervall ihre Konstante nur um wenige Prozente erhöht. Welche physikalische Deutung ein solches Verhalten zu erfahren hat, werden wir weiter unten sehen.

Wenn nun feststeht, dafs die Zunahme der Konstanten von einer anderen, höheren Gröfsenordnung ist, als bei Sauerstoffsäuren beobachtet wurde, und angenommen werden darf, dafs dies Verhalten ein allgemeines ist, so wäre es gegebenen Falles möglich, durch Bestimmung dieser Veränderlichkeit auf die Konstitution einer Säure zu schliefsen, nämlich zu entscheiden, ob das Säurewasserstoffatom an ein Stickstoff- oder an ein Sauerstoffatom gebunden ist. Es wäre dies eine gänzlich neue Art der Konstitutionsermittelung, indem bis jetzt ein Zusammenhang zwischen den Temperaturcoëfficienten eines Vorgangs und der chemischen Natur der Stoffe, an dem sich der fragliche Vorgang abspielt, noch nie aufgefunden werden konnte. Dies mag unserem Ergebnis einiges Interesse verleihen.

Angesichts der vollständigen Dissoziation des Benzolsulfonitramins wird man aufhören müssen, dem Sauerstoff bezüglich seiner Acidificenz eine vor allen anderen Elementen bevorzugte Stellung zu geben. Denn die

Stärke der Sauerstoff- und der Stickstoffsäuren schwankt in denselben Grenzen. Benzolsulfonitramin einerseits reicht an die Stärke der Schwefelsäure heran, Blausäure andererseits steht zwischen der Kohlensäure und dem Wasser. Auch haben z. B. Hantzsch und Miolati[1]) festgestellt, dafs von den stereoisomeren α-Oximsäuren die mit Nachbarstellung der beiden sauerstoffhaltigen Gruppen COOH und OH bedeutend schwächer sind als die mit Gegenstellung, in denen also das N-Atom in die unmittelbare Nachbarschaft der Karboxylgruppe kommt. Was die Hydroxylgruppe anlangt, so hat dieselbe mit der Imidgruppe gemein, dafs sie sich elektrolytisch überhaupt nicht mehr trennen läfst. Es ist vielleicht erlaubt, hier die Bemerkung einzuschalten, dafs man streng genommen nur bei Basen von Hydroxylgruppen reden dürfte, denn in einer Säure — nehmen wir z. B. eine Karbonsäure RCO_2H — sind die näheren Bestandteile nicht RCO und OH, sondern RCO_2 und H. — Eine weitere Ähnlichkeit zwischen Sauerstoff- und Stickstoffsäuren bekundet sich darin, dafs zwischen zwei im übrigen analog konstituierten Säuren immer diejenige mit der gröfseren Anzahl Sauerstoff- bezw. Stickstoffatome die stärkere ist. Eine Karbonsäure ist stärker als ein Phenol; Tetrazol stärker als Stickwasserstoff. Ein Unterschied im Verhalten eines Säurewasserstoffs, der an Stickstoff, von einem solchen, der an Sauerstoff gebunden ist, scheint aber allerdings darin zu bestehen, dafs der Dissoziationsgrad sich mit der Temperatur bei den einen viel stärker verschiebt als bei den anderen.

Berechnung der Dissoziationswärmen.

Van't Hoff hat aus kinetischen Betrachtungen für das bewegliche Gleichgewicht die Beziehung abgeleitet:

$$\frac{A}{R}\,\frac{Q}{T^2} = \frac{d\ln k}{dT}$$

1) Ztschr. phys. Chem. 10, 1 ff.

wobei unter Q die Wärme zu verstehen ist, die absorbiert wird, wenn der Vorgang ohne Leistung äufserer Arbeit verläuft, während K die durch das Massenwirkungsgesetz bestimmte Gleichgewichtskonstante ist. Im Fall der Dissoziation eines binären Elektrolyten bedeutet Q die Dissoziationswärme und k die Dissociationskonstante. Will man jene berechnen, so gibt es zwei Wege:

1. Man schreibt van't Hoff's Gleichung in der Gestalt:

$$\frac{d \ln \frac{C_2 C_3}{C_1}}{dT} = -\frac{1}{C_1}\frac{dC_1}{dT} + \frac{1}{C_2}\frac{dC_2}{dT} + \frac{1}{C_3}\frac{dC_3}{dT} \qquad (1)$$

und setzt hierin für die C unmittelbar deren Werte aus den Leitfähigkeiten ein. Es ist nämlich:

$$C_2 = C_3 = \frac{\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}}{v} \qquad (2)$$

$$C_1 = \frac{1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}}{v} \qquad (2a)$$

Wenn wir diese Gleichungen nach T differenzieren wollen, so müssen wir uns darüber klar sein, ob unter $\frac{1}{v}$ die reciproke Konzentration oder das reciproke Volumen zu verstehen sei. Da man hier fehl greifen kann, was auch thatsächlich vorgekommen ist, so wollen wir diese Frage genau untersuchen. Wir betrachten zu diesem Zweck die Gleichung Ostwalds und erinnern uns ihrer Ableitung. Es war gemäfs dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{C_2 C_3}{C_1} = k.$$

Die C geben nun die Gewichtsmenge der Volumeneinheit an, also:

$$\frac{\frac{g_2}{v} \cdot \frac{g_3}{v}}{\frac{g_1}{v}} = k.$$

Bezeichnet man mit a die Gewichtsmenge der gesammten, im Volumen v gelösten Substanz und mit x den dissoziierten Teil, so ist:

$$g_2 = g_3 = a\,x \text{ und } g_1 = a(1 - x),$$

$$\text{demnach } \frac{a^2x^2}{v \cdot a(1-x)} = \frac{a}{v}\,\frac{x^2}{(1-x)} = k.$$

Offenbar ist nun $\frac{a}{v}$ nichts als das Volumen der gesammten, in Lösung gebrachten Substanzmenge, wie sie abgewogen wurde. Indem in der Stöchiometrie alle Gröfsen auf molekulare Mengen umgerechnet und diese gleich eins gesetzt werden, geht unser $\frac{a}{v}$ über in $\frac{1}{v}$.

Da nun das Volumen in erster Annäherung von der Temperatur unabhängig ist, so wird

$$\frac{dv}{dT} = 0$$

und die Differenziation von (2) und (2a) ergibt:

$$\frac{dC_2}{dT} = \frac{1}{v}\,\frac{d\frac{\lambda v}{\lambda_\infty}}{dT}$$

$$\frac{dC_1}{dT} = -\frac{1}{v}\,\frac{d\frac{\lambda v}{\lambda_\infty}}{dT}$$

Nach Einsetzung der hiemit festgesetzten Werte für C und $\frac{dC}{dT}$ in (1) ergibt sich unter einigen Umformungen:

$$\frac{A}{R}\,\frac{Q}{T^2} = \frac{2\lambda_\infty - \lambda_v}{\lambda_\infty - \lambda_v}\left\{\frac{1}{\lambda_\infty}\,\frac{d\lambda_\infty}{dT} - \frac{1}{\lambda_v}\,\frac{d\lambda_v}{dT}\right\}.$$

Dies ist die Gleichung von Jahn[1]).

1) Z. ph. Ch. 16, 90.

2. Der zweite, mögliche Weg, welcher von Arrhenius beschritten wurde, besteht darin, einfach mit den Dissoziationskonstanten zu rechnen, welche ohne weiteres in die allgemeine Gleichung van't Hoffs einzusetzen sind.

Arrhenius[1]) hatte zwar zuerst die folgende spezielle Formel abgeleitet:

$$\frac{d\ln k}{dT} + \frac{1}{T} = \frac{A}{R}\,\frac{Q}{T^2}.$$

Er war dazu gelangt, indem er die Verdünnung v für die mit der Temperatur variierende Konzentration ansah, ein Irrtum, worauf wir schon oben aufmerksam wurden. Wieso man dadurch zu dem Glied $\frac{1}{T}$ kommt, wird aus der Gleichung Ostwalds durch Logarithmierung und Differenziation nach T sofort ersichtlich:

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{d\ln\left(\frac{m^2}{1-m}\right)}{dT} - \frac{1}{v}\,\frac{dv}{dT}.$$

(m = Dissoziationsgrad.)

Nun bestimmt sich v aus der Boyle-van't Hoffschen Zustandsgleichung zu:

$$v = \frac{RT}{p}$$

hiernach

$$\frac{1}{v}\,\frac{dv}{dT} = \frac{p}{RT}\,\frac{d\frac{RT}{p}}{dT}.$$

Nachdem von den drei Gröfsen v, p, T zwei, nämlich v und T unabhängig veränderlich genommen wurden, ist die dritte, p, durch die Zustandsgleichung bestimmt und demgemäfs als konstant zu betrachten. Daher wird:

$$\frac{1}{v}\,\frac{dv}{dT} = \frac{1}{T}.$$

1) Z. ph. Ch. 4, 103.

Wir sehen daraus, dafs die frühere Formel des Arrhenius die Voraussetzung konstanten (osmotischen) Druckes enthielt. $\frac{1}{T}$ würde dann die äufsere Arbeit messen. In Wirklichkeit verläuft die Dissoziation aber ohne Leistung äufserer Arbeit, so dafs dieses Glied in Wegfall kommt.

Wir haben nun zu überlegen, ob wir, wie Jahn, mit den Leitfähigkeiten selber rechnen wollen. Auf den ersten Blick scheint dies Verfahren als das unmittelbare den Vorzug zu verdienen. Allein die nach Jahns Gleichung für dieselbe Temperatur mit verschiedenen λ_v berechneten Werte von Q gehen so sehr auseinander, dafs man die Vorteile dieser Rechnungsart stark in Zweifel ziehen mufs. Ich führe zum Beleg zwei Beispiele an:

Salpetersaures Silber[1]) $t = 25^0$

v	Q
16	— 0.186
32	— 1.878
64	— 0.868
128	— 0.542
256	— 0.233
512	— 1.725

Essigsäure[2]) $t = 18^0$

v	— Q
1	630
2	330
4	331
8	381
16	275
32	428
64	445
128	501

Wie man sieht, zeigen die Werte von Q eine starke und unregelmäfsige Beeinflufsung durch die Verdünnung. Dies ist verständlich bei der Essigsäure in den stärkeren Konzentrationen, bei denen die Dissoziationskonstante noch keine Konstanz zeigt. Eine rechnerische Behandlung versagt in diesem Fall, da man, wenn sich die

1) Rudolphi. „Über Lösungs- und Dissoziationswärmen". Z. ph. Ch. 17, 298.

2) Jahn. „Abhängigkeit des Dissoziationszustandes etc." Z. ph. Ch. 16, 90.

reagierenden Stoffe nicht in dem Zustand verdünnter Materie befinden, deren dynamische Bestandteile zur Zeit nicht näher definieren kann. Sonst aber müfsten die Dissoziationswärmen von der Verdünnung unabhängig sein, weil die Konstante k es ist und Jahns Gleichung mit der allgemeinen van't Hoff'schen, die jenes k enthält, identisch ist. Aufserdem wissen wir, dafs die Verdünnungswärme verdünnter Lösungen gleich Null ist.

Nachdem wir somit festgestellt haben, dafs die Divergenz der nach Jahns Formel berechneten Dissoziationswärmen nicht aus der Natur der Sache erklärt werden kann, bleibt nur noch die Möglichkeit, dafs die Formel für die Rechnung ungünstig ist. Da hatte nun Herr Dr. V. Rothmund die Güte, mich darauf aufmerksam zu machen, wie bedenklich es sein könne, mit aus Interpolationsformeln abgeleiteten Differenzialquotienten zu rechnen. Wenn:

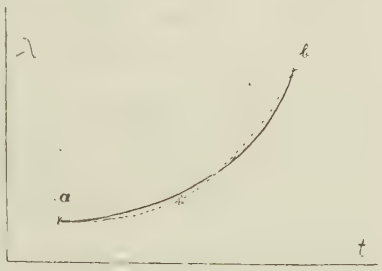
$$\lambda = \alpha + \beta t + \gamma t^2$$

ist, so findet man die Ableitung nach der Temperatur bekanntlich zu

$$\frac{d\lambda}{dt} = \beta + 2\gamma t.$$

Nun überzeugt man sich leicht, dafs die Coëffizienten β und γ verschieden ausfallen, je nach der Wahl der drei zur Aufstellung der Interpolationsformel dienenden λ. Wenn dies auch wenig ausmacht für die Berechnung eines dazwischen liegenden λ, so kann es doch für den Wert der Ableitung bedeutend ins Gewicht fallen. Dasselbe lehrt eine geometrische Überlegung. Seien die Kreuze in nebenstehender Figur gemessene λ, ferner die zwischen den Punkten a und b ausgezogene Linie die wahre Kurve der Leitfähigkeiten, die punktierte Linie aber diejenige, welche unsere empirische Interpolations-

formel darstellt, so ist $\frac{d\lambda}{dT}$ durch die Neigung der Tangente eines Kurvenpunktes gegen die Abscisse gegeben. Man sieht nun, dafs selbst dann, wenn ein λ unserer Formel von seinem wahren Wert nur um einen zu vernachlässigenden Betrag abweicht, doch der daraus abgeleitete Wert von $tg\alpha = \frac{d\lambda}{dT}$ von



seinem wahren ganz beträchtlich verschieden sein kann. Der Fehler wird im allgemeinen um so gröfser, je gekrümmter die Kurve ist. Wirklich schwanken auch Rudolfis Werte von Q für $AgNO_3$ in weiteren Grenzen als diejenigen von Jahn und Euler für Säuren, deren Kurven wegen der negativen quadratischen Coëffizienten gestreckter sind. Dazu kommt noch, dafs die Gleichung Jahns die Differenz der Differenzialquotienten zwischen partieller und totaler Dissoziation enthält. Diese Differenzen sind nun bei einem Salze, das bei $v = 32$ schon sehr stark dissoziiert ist, natürlich viel geringer als bei einer Säure. Deshalb mufste Rudolfi noch schlechtere Zahlen erhalten; denn sind die einzelnen Werte schon unsicher, so wird es ihre Differenz noch mehr sein und zwar um so mehr, je kleiner dieselbe ist.

Daher fand ich es rätlicher, nach der van't Hoffschen Gleichung in ihrer integrierten Form zu rechnen. Man begeht dabei freilich einen anderen Fehler, indem zur Ausführung der Integration Q unabhängig von der Temperatur angenommen werden mufs, was gerade bei Dissoziationswärmen weniger als bei anderen Wärmetönungen der Fall ist. Doch liegt der hierdurch entstehende Fehler zwischen bestimmten Grenzen, die durch

die Grenzen der Integration gegeben sind und für jeden Wert in derselben Richtung. Man erhält:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{A}{R} Q \frac{dT}{T^2}$$

$$= \frac{A}{R} Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

$$Q = \frac{R}{A} \frac{(\ln k_2 - \ln k_1) T_1 T_2}{T_2 - T_1}.$$

Setzt man für $\frac{R}{A}$ seinen Zahlwert, nämlich 1.98 und geht zu dekadischen Logarithmen über, so wird schliefslich [1]):

$$Q = \frac{4.560 (\log k_2 - \log k_1) T_1 T_2}{T_2 - T_1} \text{ cal.}$$

Darnach berechnen sich die folgenden Dissoziationswärmen, welche also absorbiert werden, wenn eine Grammmolekel der unzersetzten Säure in ihre beiden Jonen zerfällt.

Nitroharnstoff.

t	Q
5°	5477
15°	3812
25°	3640

Nitrourethan.

5°	3665
15°	3724
25°	2943
35°	2260

1) Vergl. Nernst, Lehrb. d. theor. Chem. S. 513.

Amidotetrazol.

t	Q
5°	4724
15°	5258
25°	4593
35°	3865

Bekanntlich ist die Wärmetönung einer Reaktion gleich der Differenz der spezifischen Wärmen des Systems vor und nach der Reaktion. Wir sehen, dafs diese Differenz bei unseren Stickstoffsäuren von einer höheren Gröfsenordnung ist als bei den Karbonsäuren. Es mufs dies daran liegen, dafs die Wärmekapazität der stickstoffhaltigen Reste bedeutend gröfser ist als die der unzersetzten Molekel. Man hat hierin vielleicht eine Eigentümlichkeit mehrfach verbundener Stickstoffatome zu erkennen.

III. Über die Leitfähigkeit des Nitramides.

Hantzsch und Kaufmann geben in ihrer Arbeit „Zur Kenntnis der untersalpetrigen Säure“ [1]) für die Leitfähigkeit des Nitramides bei 0° die Werte an:

$$\lambda_{32} = 1.97$$
$$\lambda_{64} = 1.69$$

Es fällt daran auf, dafs die Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung abnimmt. Ein solches Verhalten ist bis jetzt nie beobachtet worden und wäre mit der Dissoziationshypothese unvereinbar. Herr Prof. Thiele hat mich deshalb veranlafst, diese Messungen zu wiederholen. Er stellte mir dazu ein Präparat zur Verfügung,

1) Ann. d. Chem. 292, 317.

das aus Nitrourethan hergestellt und mehrmals umkrystallisiert war. Da die wässerige Lösung des Nitramids sich allmählich zersetzt, so mufste dafür Sorge getragen werden, dafs die Leitfähigkeit nach der Auflösung unverzüglich gemessen wurde. Ich wog daher eine gewisse Menge Wasser in das Widerstandsgefäfs ein, stellte es in Eis und wartete, bis die Temperatur des Wassers auf 0° gesunken war, was durch ein in das Gefäfs eingesenktes Thermometer angezeigt wurde. Hierauf wurde darin eine gewisse Menge Nitramid aufgelöst, die durch Zurückwägen bestimmt wurde. Das Nitramid wurde übrigens beständig im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt. Da der Fehler infolge der Einwirkung des Wassers mit der Verdünnung wächst, so wurden die Messungen bei verhältnismäfsig geringen Verdünnungen ausgeführt. Wegen Mangel an Substanz konnte bei einer jeden nur eine Bestimmung gemacht werden. Die erhaltenen Werte waren die folgenden:

v	λ
1.941	0.5205
2.977	0.5380
8.052	0.5995
14.580	0.7015
26.765	0.8475
63.105	1.126

Um über die Geschwindigkeit der Zersetzung einen Anhaltspunkt zu geben, möge noch hinzugefügt werden, dafs der letzte Wert innerhalb 15 Minuten auf 1.006 zurückging.

Man sieht nun erstens, dafs inbezug auf die Zunahme des Leitvermögens mit der Verdünnung das Nitramid sich durchaus normal verhält und zweitens, dafs seine absolute Gröfse nur die Hälfte von der von Hantzsch und Kaufmann angegebenen beträgt.

Herr Prof. Thiele hat mich darauf aufmerksam gemacht, dafs bei der Darstellung des Nitramides leicht etwas Salpetersäure haften bleiben kann, worauf dann die Vermehrung des Leitvermögens zurückzuführen wäre. Nehmen wir, was bei der geringen, in der Lösung anzunehmenden, Menge von Salpetersäure nicht unberechtigt erscheinen kann, diese vollständig dissoziiert an und denken wir uns, sie liefse das Nitramid inbezug auf seinen Dissoziationszustand unbeeinflufst, so findet man unter Benützung des von Kohlrausch angegebenen Grenzwertes für Salpetersäure bei 18°, nämlich $\lambda_\infty = 345$ [1]), leicht, dafs 0.3 % Salpetersäure im Nitramid hinreichend sind, um den von Hantzsch erhaltenen Wert hervorzubringen. In der That aber drückt die Gegenwart von Salpetersäure die Dissoziation des Nitramids herab, so dafs der erforderliche Prozentgehalt Salpetersäure — andere Fehlerquellen ausgeschlossen — noch etwas höher angesetzt werden müfste.

Was den Vergleich der Stärke des Nitramides mit anderen Säuren betrifft, so steht hier im Wege, dafs nur wenige Säuren bei 0° untersucht sind. Hantzsch sagt [2]), das Nitramid sei 500 mal schwächer als Essigsäure. Doch stand ihm wohl keine Bestimmung der Essigsäure bei 0° und $v = 32$ zur Verfügung, wenigstens findet sich keine solche in der Literatur. Übrigens stimmt die Zahl auch nicht, wenn man etwa einen Leitfähigkeitswert von Essigsäure bei 25°, z. B. $\lambda_{32} = 8.65$ [3]), mit Hantzschs Nitramidwert $\lambda_{32} = 1.96$ vergleicht. Essigsäure ergäbe sich daraus beiläufig 4 mal stärker als Nitramid. Ich habe nun die Essigsäure bei 0° gemessen und folgende Werte gefunden:

---

1) Ostwald. Lehrbuch d. allg. Ch. 2. Aufl. Bd. II S. 727.

2) Zur Isomerie der Verb. $N_2O_2H_2$. Ann. d. Chem. 292, 352.

3) Ostwald. „Über die Affinitätsgröfsen org. Säuren.“ Z. ph. Ch. 3, 174.

v	λ	m	$\frac{m^2}{1-m}$	100 k
32	4.92	0.0229	0.000537	0.00168
64	7.15	0.0323	0.001077	0.00168
128	10.03	0.0453	0.002149	0.00168
256	14.42	0.0636	0.004320	0.00169
512	19.58	0.0884	0.008572	0.00167
1024	26.85	0.1212	0.01666	0.00163
	∞ 221.54[1])			

Darnach ist bei 0° Essigsäure etwa 5 mal stärker als Nitramid. Zum exakten Vergleich müfste man freilich die Dissoziationsgrade m des Nitramides kennen, deren Bestimmung nicht durchführbar ist.

Hantzsch meinte wohl, dafs die Dissoziationskonstante des Nitramids 500 mal kleiner sei als die der Essigsäure, was ungefähr stimmen könnte. Da man die Dissoziationsgrade vom Nitramid nicht sicher berechnen kann, so läfst sich natürlich auch die entsprechende Konstante nicht genau angeben. Aber nicht jene Konstante ist das direkte Mafs der Reaktionsfähigkeit einer Säure, sondern eben ihr Dissoziationsgrad bei gegebener Konzentration.

Hantzsch sagt[2]), die geringe Leitfähigkeit des Nitramides mache die Berechnung seiner Konstanten unmöglich. Dies ist nicht richtig. Das Amidotetrazol leitet noch schwächer, trotzdem habe ich seine Konstante mit durchaus zufriedenstellender Genauigkeit bestimmen können. Eine wirkliche Schwierigkeit liegt jedoch in der Berechnung des Grenzwertes der molekularen Leitfähigkeit von $H^{\cdot} + HNNO_2'$. Doch würde man diese immer noch ausführen können, indem man einerseits von der Erfahrung Gebrauch macht, dafs die Leitfähigkeiten aller Salze NaR bei v_{32} etwa 10 Einheiten von

1) H. Jahn, Zeitschr. phys. Chem. 16, 72.
2) l. c. 340.

ihrem Grenzwert entfernt sind[1]), andererseits von der von Trevor[2]) nachgewiesenen Thatsache, dafs die H-Abspaltung der Mononatriumsalze zweibasischer Säuren selbst bei $v = 256$ selten 1 % überschreitet, und für zusammengesetztere Fettsäuren bei $v = 32$ sogar bis auf 0.03 % herabsinkt. Man könnte also den gesuchten Grenzwert finden, indem man $NaHNNO_2$ bei $v = 32$ mäfse, dazu 10 addierte und um diese Zahl den Wert $\lambda^1/_{1000\ HCl} - \lambda^1/_{1000\ NaCl}$ vermehrte. Allein das ganze Unternehmen scheitert von vorneherein daran, dafs es vom Nitramid ein Mononatriumsalz nicht gibt.

Hantzsch[3]) zieht den Unterschied der Leitfähigkeiten von Nitramid und untersalpetriger Säure, deren λ_{64} zu 2.98 angegeben wird (l. c. 335) zur Erklärung ihrer Isomerie in dem Sinne heran, dafs er ersteres als ein Syn-, letzteres als ein Antidiazohydrat auffafst. Wir möchten hiezu blofs bemerken, dafs der Unterschied der wahren Leitfähigkeit des Nitramides gegenüber der untersalpetrigen Säure doch so bedeutend ist, dafs derselbe, statt Strukturisomerie auszuschliefsen, eine solche im Gegenteil eher erfordern dürfte.

IV. Die Wanderungsgeschwindigkeiten von Kalium, Rubidium und Caesium.

Herr Bredig[4]) gibt in seiner Arbeit: „Beiträge zur Stöchiometrie der Jonenbeweglichkeit“ für die Beweglichkeit von K, Rb, Cs bei 25° die Werte an: K = 70.6, Rb = 73.5, Cs = 73.6.

---

1) Walden, Molekulargröfsen. Z. ph. Ch. 1, 525.

2) „Über die Messung kleiner Dissoziationsgrade.“ Zeitschr. phys. Chem. 10, 352.

3) l. c. 356.

4) ibid. 13, 191 ff.

Dieselben sind aus den Messungen an den Chloriden berechnet.

Erwägend, dafs die eine gröfsere Löslichkeitsdifferenz zeigenden Perchlorate eine gröfsere Reinheit garantieren, bestimmte ich die Leitfähigkeit derselben bei 25°. Es fand sich:

$$Cs\,ClO_4\ \lambda_{1024} = 137.5$$
$$Rb\,ClO_4\ \lambda_{1024} = 134.9$$
$$K\,ClO_4\ \lambda_{1024} = 129.9$$

Hieraus berechnet sich, indem $\lambda_\infty = \lambda_{1024} + 3$ (nach Bredigs Tabelle für dv bei 25° in seiner zitierten Abhandlung S. 198) angenommen wird, bei K = 70.6 (Bredig):

$$ClO_4' = 62.3$$
$$Rb^{\cdot} = 75.6$$
$$Cs^{\cdot} = 78.2$$

Übrigens fand ich die Leitfähigkeiten der aus den mehrfach umkrystallisierten Perchloraten dargestellten, also sehr reinen Chloriden, wie folgt:

$$Rb\,Cl\ \lambda_{1024} = 143.7$$
daher $\lambda_\infty = 143.7 + 3 = 146.7$
und $Rb^{\cdot} = 76.5$
$$Cs\,Cl\ \lambda_{1024} = 146.5$$
daher $\lambda_\infty = 146.5 + 3 = 149.5$
$$Cs^{\cdot} = 79.3.$$

Beide Werte sind um eine Einheit gröfser, als die aus den Perchloriten berechneten. Entweder wird man hier eine Einheit weniger, oder dort eine mehr zu λ_{1024} hinzufügen müssen, worüber man ja niemals Gewifsheit erlangen kann.

Es scheint mir, dafs die von mir erhaltenen Werte mit den entsprechenden der inneren Reibung[1]) besser

1) Wagner, „Untersuchungen über die innere Reibung d. Flüssigkeiten.“ Z. ph. Ch. 5, 31.

im Einklang stehen; aufserdem korrespondieren sie mit den relativen Atomvolumina, die W. Muthmann[1]) aus krystallographischen Daten ableitete.

Auf eine Untersuchung der Permanganate mufste verzichtet werden, da sich das Minimum bei dem Rubidiumpermanganat als rückgängig erwies. Zugleich war ein geringer Farbenwechsel der Lösung zwischen den Elektroden des Widerstandsgefäfses bemerkbar. Es rührt dies von der Abscheidung von Braunstein an den Elektroden her.

Anhangsweise und zum Vergleiche sei noch aus Messungen am Kaliumperchlorat und -permanganat wiedergegeben:

$$\left.\begin{array}{r} KClO_4\,\lambda_{32} = 101.16 \\ KClO_4\,\lambda_{1024} = 110.56 \end{array}\right\} \Delta = 9.4 \quad t = 18^0$$

$$\left.\begin{array}{r} KMnO_4\,\lambda_{32} = 114.5 \\ KMnO_4\,\lambda_{1024} = 124 \end{array}\right\} \Delta = 9.5 \quad t = 25^0.$$

(Bredig gibt für $KMnO_4$: $\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 123.7 - 113.7 = 10$. Vergl.: Über die Molekulargröfse der Überschwefelsäure. Z. ph. Ch. 12, 233.)

1) „Volumtheorie etc.“ Zeitschr. f Kryst. 22, 546.

Am Schlusse dieser Arbeit will ich nicht versäumen, Herrn Prof. P. Groth für die liebenswürdige Überlassung von Apparaten, sowie Herrn Prof. J. Thiele für diejenige von Präparaten meinen besten Dank auszusprechen.